

Rec'd PCT/PTO

15 MAR 2005

PCT/JPC3/11855

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

15.10.03

RECEIVED

04 DEC 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 9月17日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-269713
[ST. 10/C]: [JP2002-269713]

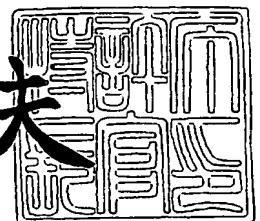
出 願 人
Applicant(s): ユーエムジー・エービーエス株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 MAC-10997

【提出日】 平成14年 9月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 79/00

【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 - 1 4 ユーエムジー・
エービーエス株式会社 宇部工場内

【氏名】 前田 一彦

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 - 1 4 ユーエムジー・
エービーエス株式会社 宇部工場内

【氏名】 竹元 敏雄

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 - 1 4 ユーエムジー・
エービーエス株式会社 宇部工場内

【氏名】 藤井 正和

【特許出願人】

【識別番号】 502163421

【氏名又は名称】 ユーエムジー・エービーエス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079120

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧野 逸郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011914

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0210119

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (A) ポリアミド樹脂 80～20 重量部と、
- (B) 膨潤度 10～80、重量平均粒子径 100～600 nm のゴム状重合体 40～80 重量% の存在下に、芳香族ビニル系単量体 90～50 重量%、シアン化ビニル系単量体 10～50 重量% 及び上記単量体に共重合性を有するその他のビニル単量体 0～30 重量% からなる単量体混合物 60～20 重量% をグラフト重合してなり、アセトン可溶分の数平均分子量が 20000～200000 のグラフト重合体 20～80 重量部と、
- (C) 不飽和カルボン酸単量体 0.05～20 重量%、芳香族ビニル系単量体 90～50 重量% 及びシアン化ビニル系単量体 10～50 重量% を共重合してなる数平均分子量 35000～60000 の不飽和カルボン酸変性共重合体 0.5～60 重量部と、
- (D) 芳香族ビニル系単量体 90～50 重量%、シアン化ビニル系単量体 10～50 重量% 及び上記単量体と共重合性を有するその他のビニル単量体 0～60 重量% を共重合してなる共重合体 0～50 重量部（但し、上記 (A)、(B)、(C) 及び (D) の合計を 100 重量部とする。）とからなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】

ゴム状重合体が共役ジエン又は共役ジエン共重合体である請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】

グラフト重合体がゴム状重合体の存在下にスチレンとアクリロニトリルとをグラフト重合してなるものである請求項 1 又は 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】

不飽和カルボン酸変性共重合体における不飽和カルボン酸単量体量が 0.5～10 重量% である請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】

不飽和カルボン酸変性共重合体における不飽和カルボン酸単量体量が 0.8 ～ 7 重量%である請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】

不飽和カルボン酸変性共重合体における不飽和カルボン酸がメタクリル酸である請求項 4 又は 5 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】

不飽和カルボン酸変性共重合体がメタクリル酸とスチレンとアクリロニトリルとを共重合してなるものである請求項 4 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 8】

不飽和カルボン酸変性共重合体を 1 ～ 35 重量%の範囲で含有する請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 9】

ゴム状重合体を 8 ～ 40 重量%の範囲で含有する請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、耐衝撃性、特に、低温における耐衝撃性と流動性のバランスにすぐれると共に、耐薬品性と塗装性にもすぐれる熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】**【従来の技術】**

ポリアミド樹脂は、耐薬品性、機械的強度、耐熱性、耐磨耗性等にすぐれており、電気・電子部品、機械部品や自動車部品として広く用いられているが、耐衝撃性に劣る欠点を有している。他方、ゴム強化スチレン系樹脂である HIPS（ハイインパクトスチレン共重合体樹脂）、ABS樹脂（アクリロニトリル・ブタジエンスチレン共重合体樹脂）、AES樹脂（アクリロニトリル・エチレン・プロピレン系ゴム・スチレン共重合体樹脂）、AAS樹脂（アクリロニトリル・エチレン・プロピレン系ゴム・スチレン共重合体樹脂）等は、耐衝撃性や成形性

にすぐれており、これらも自動車部品、事務機器部品、電気部品等として広く用いられているが、しかし、耐薬品性や耐磨耗性に劣るという欠点を有している。

【0003】

そこで、これらの樹脂の相互の欠点を補うために、ポリアミド樹脂とABS樹脂のブレンドが提案されている（特許文献1参照）。しかし、ポリアミド樹脂とABS樹脂とは相溶性が乏しいので、不飽和カルボン酸をスチレンやアクリロニトリルと共重合してなる不飽和カルボン酸変性共重合体をポリアミド樹脂とABS樹脂に相溶化剤として配合することが提案されており（特許文献2参照）、このような相溶性の改善に伴って、耐衝撃性についても、ある程度の改善が得られている。

【0004】

しかし、最近に至って、家電製品や自動車部品等の大型化や薄肉化が一層進展するなか、成形サイクルを向上して、その生産性を高めるべく、耐衝撃性と共に、流動性にすぐれたポリアミド樹脂／ゴム強化スチレン系樹脂組成物、特に、ポリアミド樹脂／ABS樹脂組成物が求められるに至っている。

【0005】

そこで、相溶化剤として、限られた範囲の還元粘度を有する不飽和カルボン酸変性共重合体を用いることによって、耐衝撃性と流動性のバランスを図ることが提案されているが、未だ、十分とはいえない（特許文献3参照）。

【0006】

【特許文献1】特公昭38-23476号

【0007】

【特許文献2】特公平7-84549号

【0008】

【特許文献3】特開2000-17170号

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ポリアミド樹脂／ゴム強化スチレン系樹脂組成物における上述した問題を解決するためになされたものであって、耐衝撃性と流動性のバランスにす

ぐれ、更に、耐薬品性と塗装性にもすぐれるポリアミド樹脂／ゴム強化スチレン系樹脂組成物、特に、ポリアミド樹脂／ABS樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、

- (A) ポリアミド樹脂 80～20 重量部と、
- (B) 膨潤度 10～80、重量平均粒子径 100～600 nm のゴム状重合体 40～80 重量% の存在下に、芳香族ビニル系単量体 90～50 重量%、シアン化ビニル系単量体 10～50 重量% 及び上記単量体に共重合性を有するその他のビニル単量体 0～30 重量% からなる単量体混合物 60～20 重量% をグラフト重合してなり、アセトン可溶分の数平均分子量が 20000～200000 のグラフト重合体 20～80 重量部と、
- (C) 不飽和カルボン酸単量体 0.05～20 重量%、芳香族ビニル系単量体 90～50 重量% 及びシアン化ビニル系単量体 10～50 重量% を共重合してなる数平均分子量 35000～60000 の不飽和カルボン酸変性共重合体 0.5～60 重量部と、
- (D) 芳香族ビニル系単量体 90～50 重量%、シアン化ビニル系単量体 10～50 重量% 及び上記単量体と共重合性を有するその他のビニル単量体 0～60 重量% を共重合してなる共重合体 0～50 重量部（但し、上記 (A)、(B)、(C) 及び (D) の合計を 100 重量部とする。）とからなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物が提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明において、ポリアミド樹脂 (A) としては、例えば、ナイロン 6、ナイロン 46、ナイロン 66、ナイロン 69、ナイロン 610、ナイロン 612、ナイロン 116、ナイロン 4、ナイロン 7、ナイロン 8、ナイロン 11、ナイロン 12、ナイロン 6I、ナイロン 6/66、ナイロン 6T/6I、ナイロン 6/6T、ナイロン 66/6T、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド、ポ

リビス (4-アミノシクロヘキシル) メタンドデカミド、ポリビス (3-メチル-4-アミノシクロヘキシル) メタンドデカミド、ポリメタキシリレンアジパミド、ナイロン 11 T、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタルアミド、ポリアミドエラストマー等を挙げることができる。上記において、I はイソフタル酸成分、T はテレフタル酸成分を示す。

【0012】

本発明によれば、これらのうち、特にナイロン 6、ナイロン 4 6、ナイロン 6 6、ナイロン 12、ナイロン 6 T / 6 I、ナイロン 6 / 6 T、ナイロン 6 6 / 6 T が好ましく用いられる。

【0013】

本発明において、グラフト重合体 (B) とは、膨潤度 10 ~ 80、重量平均粒子径 100 ~ 600 nm のゴム状重合体 40 ~ 80 重量% の存在下に、芳香族ビニル系単量体 90 ~ 50 重量%、シアン化ビニル系単量体 10 ~ 50 重量% 及び上記単量体に共重合性を有するその他のビニル単量体 0 ~ 30 重量% からなる単量体混合物 60 ~ 20 重量% をグラフト重合してなり、アセトン可溶分の数平均分子量が 20000 ~ 200000 の範囲にあるものをいう。

【0014】

本発明において、グラフト重合体の製造に用いる上記ゴム状重合体としては、例えば 1, 3-ポリブタジエン、ポリイソプレン等に代表される共役ジエンゴムや、また、共役ジエンとこれに共重合可能な単量体を共重合してなる共役ジエン共重合体が好ましく用いられる。上記共役ジエン系単量体と共重合可能な単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート等の不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体等を挙げることができる。従って、上記ゴム状重合体の具体例として、例えば、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-メチルメタアクリレート共重合体等を挙げることができる。

【0015】

本発明によれば、グラフト重合体 (B) は、このようなゴム状重合体に芳香族ビニル系単量体とシアン化ビニル系単量体と、必要に応じて、これらに共重合性を有するその他のビニル単量体をグラフト重合させることによって得ることができる。上記芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン等を挙げることができ、これらは単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。これらのなかでは、特に、スチレンや α -メチルスチレンが好ましく用いられる。他方、シアン化ビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を挙げることができ、これらも単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。特に、アクリロニトリルが好ましく用いられる。

【0016】

上記芳香族ビニル系単量体とシアン化ビニル系単量体に共重合性を有するその他のビニル単量体として、例えば、マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、O-クロル-N-フェニルマレイミド等のマレイミド系単量体、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の不飽和カルボン酸エステル系単量体等を挙げることができる。

【0017】

本発明によれば、グラフト重合体の製造に用いる上記ゴム状重合体は、10～80、好ましくは、15～50、特に好ましくは、25～45の範囲の膨潤度を有する。ここに、膨潤度とは、次のようにして求められる値である。即ち、ラテックスを凝固、乾燥させて、ポリマーを得、このポリマーを約1g精秤し、これを約50gのトルエン中に温度23℃で48時間浸漬して、ポリマーを膨潤させた後、トルエンをデカンテーションにて除き、ここで、膨潤したポリマーを精秤した後、80℃で24時間減圧乾燥して、ポリマーが吸収したトルエンを蒸発、除去し、再び、精秤して、次式により膨潤度を算出する。

【0018】

$$\text{膨潤度} = (W_S - W_0) / W_0$$

ここに、 W_S は膨潤したポリマーの重量であり、 W_0 は乾燥したポリマーの重量

である。

【0019】

本発明によれば、グラフト重合体の製造に用いる前記ゴム状重合体の膨潤度が10よりも小さいとき、又は80よりも大きいとき、得られる熱可塑性樹脂組成物が耐衝撃性において劣る。

【0020】

更に、本発明によれば、グラフト重合体の製造に用いる上記ゴム状重合体は、重量平均粒子径が100～600 nmの範囲にあることが好ましく、特に、150～450 nmの範囲にあることが好ましい。従って、本発明によれば、例えば、ゴム状重合体の粒子が上記重量平均粒子径を有するときは、そのまま、グラフト重合体重合体の製造に供してもよく、また、必要に応じて、ゴム状重合体の粒子を凝集、肥大化させて、これをグラフト重合体の製造に供してもよい。ゴム状重合体の粒子を凝集、肥大化させるには、既によく知られているように、機械的に凝集させてもよく、また、ラテックスに酸性物質を加えてもよい。

【0021】

更に、本発明においては、このようにして得られるグラフト重合体のアセトン可溶分の数平均分子量は、20000～200000の範囲である。グラフト重合体のアセトン可溶分の数平均分子量が20000よりも小さいときは、得られる熱可塑性樹脂組成物が耐衝撃強度に劣り、他方、200000を越えるときは、得られる熱可塑性樹脂組成物が流動性に劣る。本発明においては、グラフト重合体のアセトン可溶分の数平均分子量は、好ましくは、20000～100000の範囲にあり、特に好ましくは、20000～60000の範囲にある。

【0022】

本発明において、このようなグラフト重合体を製造する方法は、特に制限されるものではなく、従来より知られている方法によればよく、従って、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法又はこれらの組み合わせを適宜に用いることができる。

【0023】

本発明において、不飽和カルボン酸変性共重合体（C）とは、不飽和カルボン

酸単量体 0.05~20重量%、好ましくは、0.5~10重量%、特に好ましくは、0.8~7重量%と芳香族ビニル系単量体 90~50重量%とシアン化ビニル系単量体 10~50重量%を共重合してなる数平均分子量 35000~60000の共重合体である。

【0024】

上記不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) を形成する不飽和カルボン酸単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が挙げられ、これらは単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。これらのなかでは、特に、メタクリル酸が好ましく用いられる。芳香族ビニル系単量体とシアン化ビニル系単量体としては、前記グラフト重合体 (B) の製造に用いたものと同じものを用いることができる。

【0025】

本発明によれば、不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) を構成する芳香族ビニル系単量体の一部をこれに共重合可能な他のビニル系単量体、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の不飽和カルボン酸エステル系単量体等に置き換えることができる。

【0026】

本発明によれば、得られる樹脂組成物が耐衝撃性と流動性のバランスにすぐれるように、不飽和カルボン酸変性共重合体は、数平均分子量が 35000~60000の範囲にあることが必要である。不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) の数平均分子量が 35000 よりも小さいときは、得られる樹脂組成物が耐衝撃性に劣り、他方、60000 を越えるときは、得られる樹脂組成物が流動性に劣ることとなる。ここに、不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) の数平均分子量は、この共重合体をテトラヒドロフランに溶解させ、GPC 法 (ゲル浸透クロマトグラフ法) によって測定した分子量である。

【0027】

また、不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) において、不飽和カルボン酸単量体の量が 0.05 重量% 以下であるときは、この共重合体が樹脂組成物への相溶

性に劣るので、得られる樹脂組成物が耐衝撃性と塗装性において劣り、他方、20重量%を越えるときは、得られる樹脂組成物の流動性の低下が著しい。

【0028】

不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) は、本発明による熱可塑性樹脂組成物中、0.5～60重量%、好ましくは、1～35重量%の範囲で含まれる。不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) の量が0.5重量%よりも少ないときは、樹脂組成物に均一に分散されず、得られる樹脂組成物が耐衝撃性と塗装性に劣り、他方、60重量%を越えるときは、得られる樹脂組成物が流動性に劣る。

【0029】

本発明によれば、このように、数平均分子量が35000～60000の範囲にあると共に、不飽和カルボン酸単量体が0.05～20重量%の範囲にある不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) を樹脂組成物に適正な範囲で配合することによって、ポリアミド樹脂とスチレン系樹脂との相溶性をすぐれたものとし、更に、耐衝撃性と流動性のバランスにすぐれ、特に、低温での耐衝撃強度にすぐれた熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

【0030】

不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) も、その製造方法において、何ら制限されるものではなく、従来より知られている適宜の方法、例えば、乳化重合法、塊状重合法、懸濁重合法、溶液重合法等によって得ることができる。よく知られているように、このような不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) の数平均分子量は、重合温度や用いる単量体の添加方法、用いる開始剤や、例えば、t-ブチルメルカプタン等のような重合連鎖移動剤の種類や量によって任意に調整することができる。

【0031】

本発明において、共重合体 (D) とは、芳香族ビニル系単量体90～50重量%、シアン化ビニル系単量体10～50重量%及びこれらに共重合性を有するその他のビニル単量体0～60重量%を共重合してなる共重合体である。上記芳香族ビニル系単量体及びシアン化ビニル系単量体としては、前記グラフト重合体 (B) の製造に用いたものと同様のものが用いられる。また、上記共重合性を有す

るその他のビニル単量体として、例えば、マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、O-クロル-N-フェニルマレイミド等のマレイミド系単量体、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の不飽和カルボン酸エステル系単量体等が用いられる。

【0032】

本発明において、この共重合体 (D) は、その重量平均分子量において、何ら限定されるものではないが、通常、50000~250000の範囲であり、好ましくは、55000~200,000の範囲である。このような共重合体 (D) は、従来より知られている乳化重合法、塊状重合法、懸濁重合法、溶液重合法等、適宜の方法によって得ることができる。

【0033】

本発明による熱可塑性樹脂組成物は、上述したように、ポリアミド樹脂 (A) 80~20重量部、グラフト重合体 (B) 20~80重量部、不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) 0.5~60重量部及び共重合体 (D) 0~50重量部 (但し、(A)、(B)、(C) 及び (D) の合計を100重量部とする。) からなり、いずれかの成分がこの範囲を外れるときは、所期の特性を有する熱可塑性樹脂を得ることができない。特に、本発明によれば、得られる熱可塑性樹脂組成物の物性のバランスの観点から、樹脂組成物全体に占めるゴム状重合体の含有量は、8~40重量%の範囲であることが好ましい。

【0034】

本発明による熱可塑性樹脂組成物は、上述したポリアミド樹脂 (A)、グラフト重合体 (B)、不飽和カルボン酸変性共重合体 (C) 及び共重合体 (D) を均一に熔融混合することによって得ることができるが、その混合の順序は何ら限定されるものではない。従って、例えば、すべての成分を一括して同時に混合してもよく、また、例えば、いずれかの2成分を先ず、予備的に混合した後、これに残余の2成分を加えて、混合してもよい。このような各成分の混合物の熔融混合に際しては、押出機、バンバリーミキサー、ロールミル等を用いることができる。

【0035】

また、必要に応じて、上記成分にポリエチレン、ポリプロピレン等の α -オレフィンやその α -オレフィン共重合体、ポリスチレン、ハイインパクトスチレン等のスチレン系樹脂、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタアクリレート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン等の他の熱可塑性樹脂、更には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、滑剤、染料、顔料、可塑剤、難燃剤、離型剤、ガラス繊維、カーボン繊維、金属繊維、炭素繊維、金属フレーク、タルク、グラファイト等の種々の添加剤、補強材、充填材等を添加することができる。

【0036】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。部及び%は重量基準である。

【0037】

参考例 1

(ゴム状重合体の製造)

耐圧容器に1, 3-ブタジエン100部、t-ドデシルメルカプタン0.3部、過硫酸カリウム0.25部、オレイン酸カリウム2.5部、水酸化カリウム0.1部及び純水170部を仕込み、65℃に昇温した後、重合を開始した。重合を20時間で終了させて得られたジエン系ゴムラテックス(b-(1))は、固形分37%、重量平均粒子径65nm、膨潤度20であった。重合を12時間で終了させたジエン系ゴムラテックス(b-(2))は、固形分25%、重量平均粒子径50nm、膨潤度40であった。ゴム状重合体の膨潤度は、前述したようにして求めた。

【0038】

(ゴム状重合体の凝集、肥大化)

上記ジエン系ゴムラテックス (b-1) を機械凝集して、膨潤度 36、重量平均粒子径 300 nm のゴム状重合体を含む肥大化ジエン系ゴムラテックス (b-1) を得た。また、別に、上記ジエン系ゴムラテックス (b-2) 100 重量部に酢酸 0.1 部を加え、10 分間攪拌混合した後、10% 水酸化カリウム水溶液 10 部を加えて、固形分 34%、膨潤度 41、重量平均粒子径 300 nm の肥大化ジエン系ゴムラテックス (b-2) を得た。

【0039】

(グラフト重合体 B の製造)

ステンレス容器に上記肥大化ジエン系ゴムラテックス (b-1) 50 部 (固形分)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1.5 部及び過硫酸カリウム 0.3 部を仕込み、65℃ に昇温した後、スチレン 35 部及びアクリロニトリル 15 部からなる単量体混合物を 5 時間にわたって連続的に加えて、グラフト重合体ラテックスを得た。このグラフト重合体ラテックス 100 重量部 (固形分) 当たりフェノール系酸化防止剤 1 部とホスファイト系酸化防止剤 2 部を加えた後、硫酸マグネシウムを用いて凝固、脱水、乾燥して、グラフト重合体 B-1 を得た。このグラフト重合体 B-1 におけるゴム状重合体の膨潤度は 36、重量平均粒子径は 320 nm、ゴム状重合体の含量は 65%、アセトン可溶分の数平均分子量は 22000 であった。

【0040】

また、上記グラフト重合体の製造において、開始剤としてクメンハイドロパーオキサイドを用いると共に還元剤として硫酸第一鉄を用いるレドックス触媒系によって、重合温度を 50℃ とし、スチレンとアクリロニトリルからなる単量体混合物を全量初期に加えた以外は、上記と同様にして、グラフト重合体 B-2 を得た。このグラフト重合体 B-2 におけるゴム状重合体の膨潤度は 41、重量平均粒子径は 290 nm、ゴム状重合体の含量は 50%、アセトン可溶分の数平均分子量は 49000 であった。

【0041】

(不飽和カルボン酸変性共重合体 C の製造)

ステンレス容器に純水 200 部、過硫酸カリウム 0.3 部及びドデシルベンゼ

ンスルホン酸ナトリウム 2 部を仕込み、攪拌下に 65℃ に昇温した。スチレン 74 部、アクリロニトリル 25 部、メタクリル酸 1 部及び t-ブチルメルカプタン 0.5 部からなる単量体混合物を 5 時間にわたって連続的に加えた後、反応系の温度を 70℃ に昇温し、この温度で 1 時間熟成して重合を完結した。その後、塩化カルシウムを用いて塩析、脱水、乾燥して、不飽和カルボン酸変性共重合体 C-1 を得た。得られた不飽和カルボン酸、即ち、メタクリル酸変性共重合体 C-1 の数平均分子量は 50000 あった。

【0042】

また、上記メタクリル酸変性共重合体 C-1 の製造において、単量体混合物として、スチレン 73 部、アクリロニトリル 24 部、メタクリル酸 3 部及び t-ブチルメルカプタン 0.5 部からなる単量体混合物を用いた以外は、上記と同様にして、メタクリル酸変性共重合体 C-2 を得た。得られたメタクリル酸変性共重合体 C-2 の数平均分子量は 44000 であった。

【0043】

更に、上記メタクリル酸変性共重合体 C-2 の製造において、単量体混合物として、スチレン 73 部、アクリロニトリル 24 部、メタクリル酸 3 部及び t-ブチルメルカプタン 1 部からなる単量体混合物を用いた以外は、上記と同様にしてメタクリル酸変性共重合体 C-3 を得た。得られたメタクリル酸変性共重合体 C-3 の数平均分子量は 26000 であった。

【0044】

また、前記メタクリル酸変性共重合体 C-1 の製造において、スチレン 72 部、アクリロニトリル 23 部、メタクリル酸 5 部及び t-ブチルメルカプタン 0.5 部からなる単量体混合物を用いた以外は、上記と同様にして、メタクリル酸変性共重合体 C-4 を得た。得られたメタクリル酸変性共重合体 C-4 の数平均分子量は 46000 であった。

【0045】

(共重合体 D の製造)

耐圧容器に純水 200 部及び過硫酸カリウム 0.3 部を仕込み、攪拌下に 65℃ に昇温した。スチレン 70 部、アクリロニトリル 30 部及び t-ブチルメル

カプタン 0.3 部からなる単量体混合物とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2 部を含む乳化剤水溶液 30 部をそれぞれ 5 時間にわたって連続的に加えた後、反応系を 70℃ に昇温し、この温度で 3 時間熟成して重合を完結した。この後、塩化カルシウムを用いて、塩析、脱水、乾燥して、共重合体 D-1 を得た。得られた共重合体 D-1 の数平均分子量は 89000 であった。

【0046】

上記共重合体 D-1 の製造において、t-ドデシルメルカプタン 1.2 部を用いた以外は、上記と同様にして、共重合体 D-2 を得た。得られた共重合体 D-2 の数平均分子量は 60000 であった。

【0047】

実施例 1～10、比較例 1 及び 2

ポリアミド樹脂 A (宇部興産 (株) 製ナイロン 6 (1022B))、グラフト共重合体 B、不飽和カルボン酸変性共重合体 C 及び共重合体 D を表 1 に示す割合で混合し、30mm 二軸押出機を用いて 250℃ で熔融混合し、ペレットとした後、射出成形し、試験片としての熱可塑性樹脂組成物を調製して、それらの物性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0048】

(耐衝撃性)

ASTM D-256 に準拠。1/8 インチ、23℃。

(流動性)

キャピログラフ ((株) 東洋精機製作所製キャピログラフ IC) を用いて、温度 260℃ にて剪断速度 1000 sec^{-1} のときの熔融粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) を流動性の指標として測定した。

(耐熱性)

ASTM D-648 に準拠。1/4 インチ、1.82MPa 荷重。

(曲げ弾性率)

ASTM D-790 に準拠。

(耐薬品性)

射出成形にて作製した短冊状試験片 ($150 \times 10 \times 2 \text{ mm}$) をベンディング

フォーム法試験治具に沿わせて固定した後、試験片に薬液（フタル酸 2-エチルヘキシル）を塗布し、23℃の環境下で48時間放置した後、その外観の変化を目視にて観察した。外観に変化がないときを○、変化が少しあるときを△とした。

（塗装性）

JISK-5400に準拠した。即ち、平板状の試験片（160mm×60mm、肉厚2.5mm）の表面に常温、相対湿度80%の環境下に2液型ウレタン系塗料（関西ペイン（株）社製ウレタンPG60）をスプレー塗装し、120時間経過後の塗膜の密着試験を行った。1mm角の罫目（100個、n=2）に剥がれないときを○とし、剥がれがあったときを×とした。

（ゴム状重合体の粒子径）

スペクトロニック21D（Milton Roy製）にて546nmの波長で重量平均粒子径を測定。

【0049】

【表1】

| | 実 施 例 | | | | | | | | | | 比 較 例 | |
|-------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 1 | 2 |
| 樹脂組成物 (重量%) | | | | | | | | | | | | |
| A | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 40 | 30 |
| B-1 | | 29 | | | | | | | | | | |
| B-2 | 38 | | 38 | 38 | 38 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 35 | 38 |
| C-1 | | | 32 | | | 10 | | | | | | |
| C-2 | 12 | 12 | | | 24 | | | | | 15 | | 12 |
| C-3 | | | | | | | 2 | 5 | 10 | | | |
| C-4 | | | | 12 | | | | | | | | |
| D-1 | 20 | 29 | | 20 | 8 | | 13 | 10 | 5 | | 25 | 20 |
| D-2 | | | | | | 5 | | | | | | |
| 樹脂組成物のゴム状重合体量 (%) | 19.0 | 19.0 | 19.0 | 19.0 | 19.0 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 17.5 | 19.0 |
| 樹脂組成物物性 | | | | | | | | | | | | |
| アイソッド衝撃値 | | | | | | | | | | | | |
| 1/8" (室温) (J/m) | 876 | 824 | 820 | 780 | 850 | 100 | 153 | 1084 | 1137 | 850 | 90 | 660 |
| 1/8" (-30℃) (J/m) | 341 | 485 | 97 | 250 | 300 | 46 | 45 | 54 | 118 | 93 | 35 | 97 |
| 流動性 (MPa) | 354 | 289 | 323 | 388 | 398 | 194 | 187 | 218 | 272 | 398 | 100 | 303 |
| 曲げ強さ (MPa) | 1750 | 1850 | 1600 | 1800 | 2000 | 1700 | 1750 | 1800 | 1800 | 2200 | 2000 | 1700 |
| 耐熱性 (℃) | 88 | 90 | 88 | 86 | 87 | 78 | 72 | 74 | 77 | 68 | 79 | 90 |
| 耐薬品性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ |
| 塗装性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ |

【0050】

表1において、Aはポリアミド樹脂（宇部興産（株）製ナイロン6（1022B））、B-1は、膨潤度36、重量平均粒子径320nmのゴム状重合体を65%含有し、スチレン／アクリロニトリル重量比30／70、アセトン可溶分の数平均分子量22000のグラフト重合体、B-2は、膨潤度41、重量平均粒子径290nmのゴム状重合体を50%含有し、スチレン／アクリロニトリル重量比23／77、アセトン可溶分の数平均分子量49000のグラフト重合体、C-1は、メタクリル酸含有量1.0%、数平均分子量50000のメタクリル酸変性共重合体、C-2は、メタクリル酸含有量3.0%、数平均分子量44000のメタクリル酸変性共重合体、C-3は、メタクリル酸含有量3.0%、数平均分子量26000のメタクリル酸変性共重合体、C-4は、メタクリル酸含有量5.0%、数平均分子量46000のメタクリル酸変性共重合体、D-1は、アクリロニトリル／スチレン重量比32／68、重量平均分子量89000の共重合体、D-2は、アクリロニトリル／スチレン重量比24／76、重量平均分子量60000の共重合体である。

【0051】

比較例1による熱可塑性樹脂組成物は、不飽和カルボン酸変性共重合体を含有しておらず、流動性に劣っている。これに対して、実施例1～10による熱可塑性樹脂組成物はいずれも、耐衝撃性にすぐれているのみならず、耐衝撃性と流動性のバランスにすぐれている。また、比較例2による熱可塑性樹脂組成物は、用いた不飽和カルボン酸変性共重合体の数平均分子量が26000であるので、実施例1及び2による熱可塑性樹脂組成物と比較して明らかなように、耐衝撃性に劣っている。

【0052】

【発明の効果】

以上のように、本発明による熱可塑性樹脂組成物は、ポリアミド樹脂とゴム強化スチレン系樹脂と相溶化剤としての不飽和カルボン酸変性共重合体と、必要に応じて、芳香族ビニル系単量体－シアン化ビニル系単量体共重合体とからなり、ここに、ゴム強化スチレン系樹脂におけるグラフト重合体としてアセトン可溶分

が限られた範囲の数平均分子量を有せしめると共に、不飽和カルボン酸変性共重合体が限られた範囲の数平均分子量を有せしめることによって、耐衝撃性と流動性のバランスにすぐれ、更に、耐薬品性と塗装性にもすぐれている。

【書類名】 要約書

【要約】 耐衝撃性と流動性のバランスにすぐれ、更に、耐薬品性と塗装性にもすぐれるポリアミド樹脂／ゴム強化スチレン系樹脂組成物、特に、ポリアミド樹脂／ABS樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 本発明によれば、

(A) ポリアミド樹脂 80～20重量部と、

(B) 膨潤度 10～80、重量平均粒子径 100～600 nm のゴム状重合体 40～80重量%の存在下に、芳香族ビニル系単量体 90～50重量%、シアン化ビニル系単量体 10～50重量%及び上記単量体に共重合性を有するその他のビニル単量体 0～30重量%からなる単量体混合物 60～20重量%をグラフト重合してなり、アセトン可溶分の数平均分子量が 20000～200000 のグラフト重合体 20～80重量部と、

(C) 不飽和カルボン酸単量体 0.05～20重量%、芳香族ビニル系単量体 90～50重量%及びシアン化ビニル系単量体 10～50重量%を共重合してなる数平均分子量 35000～60000 の不飽和カルボン酸変性共重合体 0.5～60重量部と、

(D) 芳香族ビニル系単量体 90～50重量%、シアン化ビニル系単量体 10～50重量%及び上記単量体と共重合性を有するその他のビニル単量体 0～60重量%を共重合してなる共重合体 0～50重量部（但し、上記（A）、（B）、（C）及び（D）の合計を 100重量部とする。）とからなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物が提供される。

【選択図】 なし

特願 2002-269713

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[502163421]

1. 変更年月日

2002年 5月 8日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区明石町8番1号

氏 名

ユーエムジー・エービーエス株式会社